

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-109825  
 (43)Date of publication of application : 08.07.1982

(51)Int.Cl. C08G 63/12  
 C08G 63/52  
 // C08F299/04

(21)Application number : 55-187193

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 26.12.1980

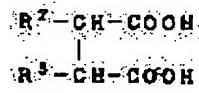
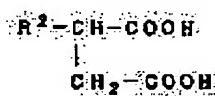
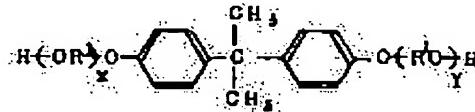
(72)Inventor : YASUDA SHINICHIRO  
 MORIMOTO HIDETSUGU  
 SONOBE JUNJI

## (54) PREPARATION OF NOVEL POLYESTER RESIN

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prepare the titled resin having high toughness and excellent abrasion resistance and flexibility, by the polycondensation of a diol having an etherified diphenol as the skeleton with an acid component containing a specific dibasic carboxylic acid (anhydride) and trimellitic acid (anhydride).

**CONSTITUTION:** The objective resin is prepared by the polycondensation of (A) a diol of formula I (R1 is 2W4C alkylene; X and Y are positive integers; the average of X+Y is 2W16), e.g. polyoxypropylene (2,2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane with (B) an acid component consisting of (i) 1W50mol% dibasic carboxylic acid (anhydride) of formula II or formula III (R2 and R3 are 4W20C hydrocarbon group) such as n-dodecanyl succinate, (ii) pref. 20W30mol% trimellitic acid (anhydride) and (iii) the residual part of phthalic acid, etc. The polycondensation is carried out, e.g. at 180W250° C.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)      ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A)      昭57—109825

⑩ Int. Cl.<sup>1</sup> 識別記号 行内整理番号 ⑬ 公開 昭和57年(1982)7月8日  
 C 08 G 63/12 7919—4 J  
 63/52 7919—4 J  
 // C 08 F 299/04 8118—4 J ⑭ 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 新規ポリエステル樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭55—187193  
 ⑰ 出 願 昭55(1980)12月26日  
 ⑱ 発明者 安田晋一郎  
 和歌山市弘西674—16  
 ⑲ 発明者 森本英嗣

和歌山県海草郡下津町市坪161  
 ⑳ 発明者 園部淳司  
 和歌山市園部492  
 ㉑ 出願人 花王石鹼株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁  
 目1番地  
 ㉒ 代理人 弁理士 古谷馨

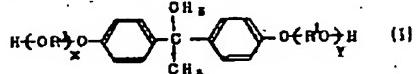
明細書

1. 発明の名称

新規ポリエステル樹脂の製造方法

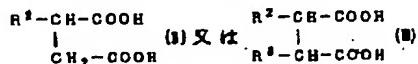
2. 特許請求の範囲

1 (H) 下記の一般式



(式中 R<sup>1</sup> は炭素数 2 乃至 4 のアルキレン基であり、x, y は正の整数であり、その和の平均値は 2 乃至 1.6 である。) で示されるジオール成分と、

同 2 倍以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる酸成分とを結合重合せしめてポリエステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分 (II) が、下記一般式



(式中 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> は炭素数 4 乃至 20 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。) で示される 2 倍カルボン酸もしくはその無水物

を 1 乃至 50 モル%、トヨメリット酸もしくはその無水物を 1.0 乃至 5.0 モル% 含有することを特徴とする新規ポリエステル樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は強靭で耐摩耗性に優れ、かつ柔軟性のある新規ポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

従来ポリエステル樹脂を製造する方法として、ジカルボン酸とエーテル化ジフェノールを骨格にもつジオールとを反応させて線状ポリエステルを製造する方法、この二成分の他に第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシル化合物を使用し非線状ポリエステルを製造する方法、第三成分として 5 基以上の中等分子量の多価カルボン酸を使用し非線状ポリエステルを製造する方法が知られている。

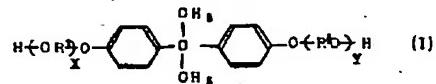
これらの方で製造されたポリエステル樹脂はある程度良好な性能を有する。しかし、線状ポリエステル樹脂の場合には不饱和モノマーに対

り硬化ポリエスチルに使用できない。又、製造上も製造中反応槽で固化する恐れがあり危険である。

かゝる状況であるので、強靭で耐摩耗性に優れ、柔軟性があり、かつ、比較的高いガラス転移点と適当な軟化点を持つのみでなく、不飽和モノマーに溶解するポリエスチル樹脂の出現が図られていた。

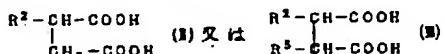
本発明者はこの点について脱意研究の結果本発明に到達した。

即ち、本発明は(1)下記の二般式



(式中 $\text{R}^1$ は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、 $\text{R}^2$ は正の整数であり、その和の平均値は2乃至1.6である。)で示されるジオール成分と、(2)2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエスチルからなる群から選ばれる酸成分とを結合重合せしめてポリエ

ステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分(2)が、下記一般式



(式中 $\text{R}^2, \text{R}^3$ は炭素数4乃至20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1乃至5.0モル%、トリメリクト酸もしくはその無水物を1.0乃至3.0モル%含有することを特徴とする新規ポリエスチル樹脂の製造方法にかかるものである。

本発明において、トリメリクト酸またはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂のガラス転移点は上昇し、耐摩耗性が向上するが、反面硬くなるという傾向がある。また前記一般式(2)又は(3)で示される化合物もしくはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂の耐衝撃性、耐屈曲性、溶剤溶解性は向上するが、反面、ガラス転移点が低下し、樹脂粉末が固化し易いという傾向がある。このため、

トリメリクト酸またはその無水物を酸成分(2)中の1.0~5.0モル%、好ましくは2.0~3.0モル%使用し、前記一般式(2)又は(3)で示される化合物もしくはその無水物を酸成分(2)中の1~5.0モル%使用することによつて、バランスのとれたポリエスチル樹脂を製造することができる。

酸成分(2)の残余の化合物としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸およびそれらの無水物、およびそれらの低級アルキルエスチルなどの通常のポリエスチル樹脂の製造に使用される化合物が使用できる。

本発明によつて製造されるポリエスチル樹脂の用途は、①粉末状として使用する用途と、②有機溶剤に溶解して溶液として使用する用途と、③不飽和モノマーに溶解した溶液として使用する用途とに大別されるが、③の用途に用いる際には上記の化合物としては不飽和ジカルボン酸である、フマル酸、マレイン酸を使用する必要があるが、①、②の用途に用いる際には特に限

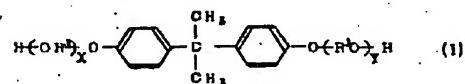
定はない。

本発明により製造されるポリエスチル樹脂の軟化点は環球式で測定して 80 ~ 150 ℃であることが好ましく、更に好ましくは 100 ~ 140 ℃である。

本発明で得られる樹脂は粉末状にしてガラス織維マットのバインダー、電子写真用トナーのバインダーなどとして使用され、有機溶剤に溶解した溶液の形で光導電性物質の基材とのバインダーなどとして有効に使用される。

上記したように酸成分(即)の一成分として不飽和ジカルボン酸またはその無水物を使用した場合には、上記の用途の外に、不飽和モノマー、例えばステレン、ビニルトルエン、クロロステレン、ジアリルフタレートなどに溶解し、所要、熱硬化性ポリエスチル樹脂として使用される。

本発明に使用される一般式



特開昭57-109825(3)  
(式中 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> は前記のとおり) で表わされるジオールの例としては

ポリオキシプロピレン (2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン,

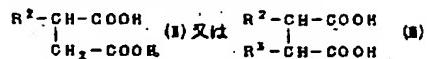
ポリオキシエチレン (2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン,

ポリオキシプロピレン (6)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン,

ポリオキシプロピレン (15)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン,

等が挙げられる。

本発明に使用される一般式



(但し、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> は前記のとおり) で表わされる 2 種カルボン酸の例としては

コードデセニルことはく酸、イソードデセニルことはく酸、コードデシルことはく酸、イソードデシルことはく酸、イソーオクチアルことはく酸、コードタチルことはく酸、コードブチルことはく酸、等が挙げられる。

げられる。

本発明に於て使用されるジオール成分に場合により更に 2 官能以上のポリヒドロキシ化合物を約 5 モル% 以下使用する事もできる。

かかるポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリゴール、グリセリン、ベンタエリスリトール、トリメテロールプロパン、水素添加ビスフェノール A、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシ化合物、即ちポリオキシエチレン (1.0) ソルビトール、ポリオキシプロピレン (1.5) グリセリン、ポリオキシエチレン (4) ベンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明に於ては通常、ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて 180 ℃ ~ 250 ℃ の温度で縮合する事により製造する事ができる。この際反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブナル錫オキシド、ジブナル錫ジラウレート等を使用する事

ができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事もできる。

以下に本発明の樹脂の製造例及び樹脂の使用例を示すが、本発明はこれらによつて制限されるものではない。

製造例：

ポリオキシプロピレン (2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 7.00 グラム、フタル酸 1.50 グラム、コードデセニル無水ことはく酸 5.3.4 グラム、ハイドロキシン 0.1 グラムをガラス瓶 1 口 4 フロフラスコに入れ、温度計、スタンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をとりつけ、電熱マントル中で 250 ℃ に昇温せしめ、窒素気流中にて攪拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると 1.5 であった。

更に無水トリメリント酸 6.3.4 グラムを加え約 8 時間反応させ、酸価が 2.0 になつた時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体で

環球法による軟化点は120℃であつた。

#### 比較例1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸55.5グラム及びハイドロキノン0.1グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃にて昇温し、窒素気流中で搅拌しつつ反応させた。

酸価が2.0になつた時反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法による軟化点は108℃であつた。

#### 比較例2

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、ハイドロキノン0.1グラム及びフマル酸16.5グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃にて反応せしめ反応水が流出しなくなつた時、酸価を測定すると1.8であつた。

更に無水トリメリット酸を6.5.4グラム加え約8時間反応させ、酸価が2.0になつた時反応を終了させた。

ロキシフェニル)プロパン650グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水ではなく酸55.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220℃にて反応せしめた。反応水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。更に無水トリメリット酸を7.9グラム加え220℃にて反応せしめた。環球式軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめ放冷固化の後、粉碎し4.2メッシュ(目開き860μm)を通過し、かつ4.2メッシュ網を通過し150メッシュ網(目開き160μm)を通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

#### 比較例3

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン617グラム、フマル酸25.2グラム及びクリセリン9グラムを製造例1と同様の装置を使用し220℃にて反応せしめ軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめた。放冷固化後粉碎せしめ4.2メッシュの網をすべて通過し、かつ4.2メッシュ網を通

得られた樹脂は淡黄色の固体であり環球式軟化点は125℃であつた。

#### 使用例1

製造例1にて得られた樹脂を6.5重量ペーセントのステレンと配合した。得られた透明なポリエステルモノマー溶液にベンゾイルペーパーキシド触媒を添加し、ファイバータラスのマットにてこの溶液を被覆した。90℃約1時間でとのファイバータラスマットを硬化せしめると非屈曲性のファイバータラスマートが得られた。一方、比較例1により得られた樹脂を6.5重量ペーセントのステレンと配合すると白濁溶液となり、前述と同様の方法でファイバータラスマートを製造すると屈曲部で白化、剥離が発生した。又、比較例2により得られた樹脂を6.5重量ペーセントのステレンと配合すると一部不溶の溶液となりファイバータラスマート製造には向きでない。

#### 製造例2

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒド

過し、150メッシュ網を通過しないものが80%重量となる粉体を製造した。

#### 使用例2

製造例2により製造された樹脂微粉末をバインダーとして以下に記す方法に従つてガラス織維マットを製造した。

次のあいだ縦5.5cm、横5.5cmのスチールフレードをプロアーノのついたマット製造試験機に設置し、ガラスチヨウドストランドを均一に上部より敷布し、先ずスチールフレードの上に第一層を形成させた。次に1.0秒間水をスプレーし、続いてプロアーノを止めてから粉末バインダーをマット上に均一に散布した。この操作を4回くり返し4層からなるガラス織維マットを作り、次に200℃のオーブン中に10分間入れておいた。粉末状のバインダーはガラス織維に対し最終的な付着率が3~4重量%となる様に使用した。得られたガラス織維マットは2枚のスチールフレードに重ねてはさみ冷却した。冷却後取り出して縦10cm、横25cmの

大きさに切断し、島津製作所製オートグラフ引張り試験機を用い引張り強度を測定した。

更にケーキングは次に説明する方法によりケーキング指數を算出し評価した。

製造例2により製造された樹脂微粉末を常温で2日間真空乾燥し、この粉末1.2グラムを正確に秤量し40ccのピーカーに入れ35℃でかつ40%，70%，100%の相対湿度露点気中に2日間放置後200グラムの荷重をかけ1週間放置した。このサンプルの荷重をはずし、できるだけくずさぬ様にピーカーから取り出し、50℃の高さから20メタリッシュの筋の上に落し軽く振とうして筋上に残った固型物の重量を測定した。この重量をW<sub>0</sub>とするとケーキング指數は下式にて表わされる。

$$\text{ケーキング指數} = \frac{W_0 \times 100}{12}$$

全く同様にして比較例5によつて得られた樹脂及び殆んど同様の粒径を有する市販のペイント樹脂アトラック565E（花王アトラス社製ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキ

ヒドロキシフェニル)プロパン49.0g、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン19.5g、テレフタル酸18.8g、ヒドロキシカルボン酸とはく酸2'6.8g及びエステル化触媒としてオルソテタン酸ジイソプロピル0.6gを製造例1と同様の装置にて250℃にて約5時間反応せしめ融點を測定すると2.0であつた。

更に200℃にて無水トリメリット酸7.8.8gを加え、約4時間反応せしめ、更に減圧下にて2時間反応し、環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、融點55であつた。

#### 製造例5-2

製造例5-1と全く同様にして軟化点120℃の樹脂を製造した。製造例3-1及び3-2で得られた樹脂はジオキサン、メチルエチルケトン等有機溶剤に可溶であつた。

#### 比較例4-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

特開昭57-109825(5)  
シフェニル)プロパンとフェマル酸とから製造された融點1.5、環球式軟化点112℃のもの）についてもマット引張り強度、ケーキング指數を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

	マット引張り強度kg	ケーキング指數		
		55℃ 40% RH	55℃ 70% RH	55℃ 100% RH
製造例2により得られた樹脂粉末	16.0	0	0	5
比較例5により得られた樹脂粉末	15.5	0	55	8.5
アトラック565E	15.0	0	45	7.5

以上の結果から明らかに製造例2により得られた樹脂粉末はより強いマット引張り強度を有しかつ固化し難い事がわかる。

#### 製造例5-3

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン49.0g、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン19.5g、テレフタル酸20.4.5g及びオルソテタン酸ジイソプロピル0.6gを製造例1と同様の装置にて250℃にて約5時間反応せしめた後更に200℃にて無水トリメリット酸7.8.8gを加え約4時間反応後、減圧下にて約2時間反応し環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり融點は54であつた。

#### 比較例4-2

比較例4-1と軟化点が120℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

#### 比較例4-3

比較例4-1と軟化点が125℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

#### 比較例5-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン49.0g、ポリ

オキシエチレン (2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシエニル) プロパン 195g、テレフタル酸 97g 及びオルソチタン酸ジイソプロピル 0.8g を加え製造例 1 と同様に装置にて 250℃ の温度で約 5 時間反応せしめた後融点を測定すると 1.8 であつた。更に 200℃ にて無水トリメリフト酸 156g を加え約 5 時間反応せしめ軟化点が 120℃ に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり試みたすべての溶剤に対し一部不溶であり反応装置洗浄が非常に困難であつた。

## 比較例 5-2

比較例 5-1 と軟化点が 125℃ で反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。得られた淡黄色の樹脂は試みたすべての溶剤に対し不溶物が多く反応装置の洗浄が非常に困難であつた。

又、比較例 5-1、比較例 5-2 とも反応終期の重合速度が著しく速く反応装置内の固化の危険性が非常に高かつた。

## 使用例 5

製造例 3-1 にて得られた樹脂 95g とカーボンプラック 5g をボールミルにて混合後、熱ロールを用いて混練し冷却固化した後ハンマーで粗粉碎後ジエットミルにて微粉碎し、平均粒径約 1.5 ミクロンの粉体を得た。

同様の操作により製造例 5-2、比較例 4-1～4-5 で得られた樹脂をカーボンと混練りし同一粒径の微粉末を得た。

上述の如く得られた黑色微粉末各 5g を 150 メッシュ～200 メッシュの鉄粉 95g と混合し電子写真用現像剤を用いた。これらの現像剤を磁気ブラン法によつて現像し画像の良不良及びオフセット現象発生の有無を比較した。結果を表 2 に示す。

表 2

樹脂	オフセット現象の有無		現像式軟化点(℃)	オフセット現象の有無		現像式軟化点(℃)
	良	不良		良	不良	
製造例 5-1 にてより得られた樹脂	なし	なし	115	なし	なし	115
・ 5-2,	なし	なし	120	なし	なし	120
比較例 4-1	あり	あり	115	あり	あり	120
・ 4-2	あり	あり	120	あり	あり	125
・ 4-3	あり	あり	125	あり	あり	120
・ 5-1	あり	あり	120	あり	あり	125
・ 5-2	あり	あり	125	あり	あり	125

以上の如く製造例 5-1 及び 5-2 により得られた樹脂を使用した場合、より低い温度の樹脂でもオフセット現象が発生せず画像も良好であつた。

これに対し、比較例 4-1～4-3 の樹脂の場合かなり高い軟化点を持つ樹脂でなくてはオフセット現象が発生し、かつ高い軟化点の樹脂を使用した場合定着が不良となる。

又、比較例 5-1 及び 5-2 の場合も同様であり、更にこのタイプの樹脂は前述の如く製造が本発明の樹脂に比較して困難である。

出願人代理人 古谷 雄